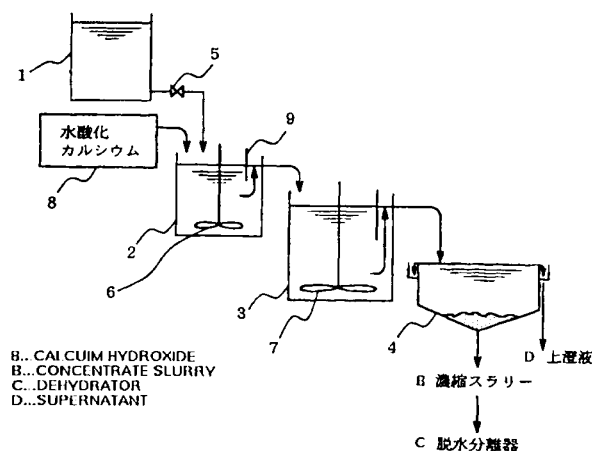


(51) 国際特許分類7 C02F 1/58	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46156
		(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00470	(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 2000年1月28日(28.01.00)	添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平-11/24444 1999年2月1日(01.02.99) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ステラ ケミファ株式会社 (STELLA CHEMIFA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒541-0047 大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)		
菊山裕久(KIKUYAMA, Hirohisa)[JP/JP]		
福留敏郎(FUKUDOME, Toshiro)[JP/JP]		
宮下雅之(MIYASHITA, Masayuki)[JP/JP]		
〒590-0982 大阪府堺市海山町7丁227番地		
ステラ ケミファ株式会社内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人		
福森久夫(FUKUMORI, Hisao)		
〒102-0074 東京都千代田区九段南4丁目5番11号		
富士ビル2F Tokyo, (JP)		

(54) Title: METHOD OF REMOVING CALCIUM FROM WATER CONTAINING CALCIUM HYDROGEN CARBONATE IN HIGH CONCENTRATION

(54) 発明の名称 重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法



(57) Abstract

A method of removing calcium from water containing calcium hydrogen carbonate in a concentration as high as 200 to 500 ppm in terms of calcium, by which the calcium hydrogen carbonate can be diminished to the standard water quality level for industrial service water not by a technique in which a large quantity of heat or power is used, such as heating or degassing, but through a simple chemical treatment. The method is characterized by adding calcium hydroxide to wastewater containing calcium in the form of calcium hydrogen carbonate in a high concentration to cause a reaction and thereby fix the dissolved calcium to calcium carbonate and removing the calcium carbonate.

本発明は、カルシウムとして200～500 ppmに相当する重炭酸カルシウムを、加熱や脱気などの熱や動力を多量に使用方法ではなく、簡単な化学処理で工業用水道供給標準水質レベルまで低減させることが可能な重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法を提供することを目的とする。

本発明は、重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	M1	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア				
CZ	チェコ	KG	キルギスタン				
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク	KR	韓国				
				RO	ルーマニア		

明細書

重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法

5 技術分野

本発明は、重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法に係る。

より詳細には、本発明はフッ素を含有する廃水を炭酸カルシウムと反応させてフッ素を除去した廃水からカルシウムを除去する方法に関する。

- 10 半導体デバイス製造工場などでは、フッ化水素酸やフッ化アンモニウムなどの薬剤のほか、洗浄用の超純水など多量の用水が使用されている。水の回収再利用は重要な課題である。

背景技術

- 15 半導体デバイス製造工程で消費されたフッ素系薬剤は多量の洗浄水と共に廃水となる。

この廃水は、一般的には消石灰で処理される。

すなわち、フッ素は難溶性のフッ化カルシウムとして廃棄され、水はフッ素濃度 15 ppm 以下として排水されている。

- 20 資源の有効回収や廃棄物削減などの観点からフッ素の回収が検討されている。フッ素を再利用可能な品質のフッ化カルシウムとして回収するには従来の消石灰中和による方法では、生成するフッ化カルシウムの粒子が微細すぎて、分離、取扱い、乾燥などの作業が難しく実用できない。

- 25 資源として再利用可能なフッ化カルシウムを得るにはカルシウム源として炭酸カルシウムを用いる必要がある。炭酸カルシウムはもとの形状や大きさを変えることなく、フッ素と反応してフッ化カルシウムに転換する。すなわち、平均粒径 50 μm の炭酸カルシウムを用いれば、平均粒径がおよそ 50 μm のフッ化カルシウムが得られ、脱水分離効率がよい。

炭酸カルシウムを用いる上記した中和法でフッ素を除けば、排水中のフッ素

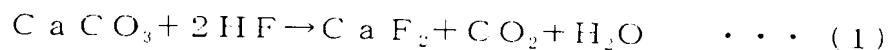
はおおよそ 5 p p m 程度まで低下し、きれいな処理水が得られる。

また、この中和法によれば、カルシウムは CaF_2 として除去される。また、過剰な炭酸カルシウムはそのまま沈殿してしまうので、処理後の処理水中には Ca は存在しないと考えられていた。

- 5 しかるに、この処理水を詳細に調べたところ、処理水中にはかなり多量のカルシウムが残存することを見い出した。すなわち、工業用水道供給標準水質として定められるアルカリ度 (CaCO_3) で 75 p p m、硬度 (CaCO_3) で 120 p p m を超える程にも残存することを見い出した。

- 10 そこで、本発明者らはその原因を鋭意探求したところ、次なる原因でカルシウムが残存するのであると考えた。

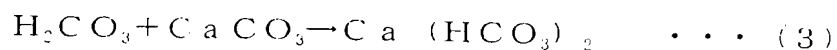
すなわち、炭酸カルシウムとフッ水素酸との反応では次の反応式に示すように炭酸ガスが副生する。



ここで発生した炭酸ガスは水に溶解して炭酸を生成する。

- 15 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \quad \dots (2)$

この炭酸は、次式の化学反応により炭酸カルシウムを溶かして、重炭酸カルシウムを生成する。



- 20 重炭酸カルシウムは水に比較的溶けやすくそのため処理後の処理水にカルシウムが残存すると考えられる。

フッ素濃度 500 ~ 10000 p p m 程度の廃水を炭酸カルシウムで脱フッ素処理した処理水にはおおよそ 200 ~ 500 p p m 程度のカルシウムが溶存していることを本発明者らは確認している。

- 25 このようにカルシウム濃度の高い水は、そのままでは冷却水のような用途にさえもスケーリングなどのトラブルが発生して再利用はできない。

工業用水道供給標準水質として定められるアルカリ度 (CaCO_3) 75 p p m、硬度 (CaCO_3) 120 p p m 程度までに低減する必要がある。

一方、アルカリ度や硬度などの低減処理法としては、脱気法、蒸留法、活性炭吸着法などの古典的方法やイオン交換法、透析法等、多種多様な方法が提唱

されている。

しかし、カルシウム濃度が400～500 ppmにも達するような高濃度の水を多量に処置するのは、装置のライフやランニングコストなどの面から制約がある。

- 5 本発明は、カルシウムとして200～500 ppmに相当する重炭酸カルシウムを、加熱や脱気などの熱や動力を多量に使用方法ではなく、簡単な化学処理で工業用水道供給標準水質レベルまで低減させることが可能な重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法を提供することを目的とする。

10

発明の開示

本発明は、重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカル

- 15 ルシウムを除去する方法である。

作用

本発明者らは、加熱や脱気などの物理的な方法によらず、いわゆる化学的な方法によって溶存している重炭酸カルシウムを低減させる方法を試験検討した。

- 20 重炭酸カルシウムになって溶存しているカルシウムは難溶性カルシウム塩にして除去すればよい。

難溶性塩としては、フッ化カルシウム (CaF_2)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) などが挙げられる。

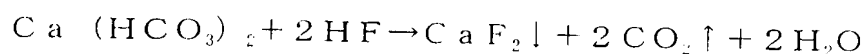
- 25 それぞれの常温における溶解度はおよそ表1の通りであり、Ca濃度としてはいずれも10 ppm未満である。

(表 1)

塩の種類	溶解度	Ca 濃度 (ppm)
フッ化カルシウム	0.016 g/l	8
炭酸カルシウム	0.013 g/l	5
アパタイト	Ca ²⁺ 0.000123M/l	5

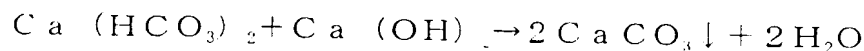
水に溶存している重炭酸カルシウムを難溶性カルシウム塩にする方法としては、それぞれ次のような反応があり、それぞれの方法につき検討を行った。

5 (1) フッ化カルシウムにして除去する方法



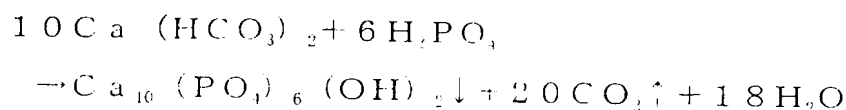
この反応では、 CaF_2 が沈殿してCa濃度が低下する。フッ化水素酸を加えすぎると、処理水中のF濃度が上がる可能性がある。この場合、適量の水酸化カルシウムを加えて、フッ素を除く必要がある。

10 (2) 炭酸カルシウムにして除去する方法



水酸化カルシウムを加えると炭酸カルシウムが沈殿してくる。この反応では共存している HCO_3^- も炭酸カルシウムとして同時に除去されるので、水の純化には極めて合理的である。

15 (3) アパタイトにして除去する方法



リン酸を加えるとヒドロキシアパタイトが沈殿してくることになるが、この反応は液の水素イオン濃度(pH)などに左右されると考えられ、条件の選定が難しく、発明者らの検討ではほとんど沈殿らしきものが得られなかった。

以上のことから、重炭酸カルシウムになって溶解しているカルシウムを固定・除去する方法は水酸化カルシウムを加え、溶解度の極めて低い炭酸カルシウムに固定し、除去する方法が最も合理的である。

25 この反応は加熱したり、冷却したりする必要はなく、常温で充分に達成される。

反応は攪拌しながら行い、回分式または連続式のいずれの方法でもよい。連

続処理フロー概要図を図 1 に例示する。

反応は瞬間的に完結するので、長時間をかける必要はなく 30 分もあれば充分である。連続式の場合は、ショートパスを防止する目的で 30 分程度の滞留時間を持つ処理槽を 2 槽直列に配置すればよい。

- 5 図 1 に示す場合も処理槽は第 1 処理槽 2 と第 2 処理槽 3 との 2 つを直列に配置している。第 1 処理槽には廃水槽 1 が流量調節器 5 を介して接続されている。廃水槽 1 の廃水は、廃水槽 1 の下方から流出し、第 1 処理槽の上方から第 1 処理槽に流入する。第 1 処理槽 2 には外部から水酸化カルシウムを添加する。第 1 処理槽 2 からオーバーフローした液は第 2 処理槽 3 の上方から第 2 処理槽 3
- 10 内に流入する。第 2 処理槽 3 の下流には沈殿槽 4 が接続されており、第 2 処理槽からオーバーフローした液は沈殿槽 4 に流入し、沈殿槽 4 において固液分離が行われる。沈殿槽 4 においてオーバーフローした液体は上澄み液として適宜再利用に供される。沈殿槽 4 において沈殿した固体を含むスラリーは沈殿槽 4 の下部から脱水分離器に送られる。

- 15 なお、各処理槽 2、3 には攪拌機 6、7 が設けられており廃水たる処理液と水酸化カルシウムとを攪拌混合する。

反応生成物は常法に従って固液分離を行う。固液分離に先立って沈殿物を沈殿槽やシクナー等を用いて濃縮することが望ましい。またこのとき、極く少量の高分子凝集剤を用いて沈殿を促進すると装置容量が小さくてすむ。

- 20 固液分離には、遠心分離機や真空フィルター、フィルタープレスなど、一般に用いられる脱水分離装置が用いられる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の連続処理フローの概要図である。

- 25 (符号の説明)

1 廃水槽、 2 第 1 処理槽、 3 第 2 処理槽、 4 沈殿槽、
5 流量調節器、 6、7 攪拌器、 8 水酸化カルシウム添加装置、
9 pHメータ。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示して本発明の方法を具体的に開示する。

(実施例 1)

- HF 5 0 0 0 p p m を含有する廃水を炭酸カルシウム充填塔を通したところ、pH = 7. 5、F = 4、Ca = 2 4 0 p p m を含む処理水を得た。この処理水 1 l をとり、水酸化カルシウムの添加割合を変えて、カルシウム低減効果を見たところ、表 2 のような結果を得た。

(表 2)

水酸化カルシウム 添加割合	処理水の pH	Ca 濃度 (ppm)	得られた固体の XRD
当量の 5 0 %	7. 9	1 1 0	CaCO ₃ のピークに合致
当量の 7 5 %	8. 3	5 6	CaCO ₃ のピークに合致
当量の 1 0 0 %	1 0. 0	1 8	CaCO ₃ のピークに合致
当量の 1 2 5 %	1 1. 1	6 6	CaCO ₃ のピークに合致
当量の 1 5 0 %	1 1. 7	9 7	CaCO ₃ のピークに合致のピークのほか、量の Ca(OH) ₂ が混在

- 10 水酸化カルシウムの添加割合はカルシウム濃度と当量の場合がカルシウム低減効果が最もよい。

得られた固体は、炭酸カルシウム (CaCO₃) であった。

(実施例 2)

- 15 HF = 5 0 0 0 p p m を含む廃水を層高 1. 5 m の炭酸カルシウム充填塔を通して脱フッ素して得た排出水は、pH = 7. 5、F = 4 p p m、Ca = 2 7 0 p p m であった。この排出水 1 l をとり、純度 9 5 % の水酸化カルシウム 0. 5 3 (Ca と当量) を加え、3 0 分処理して固液分離して分析したところ、表 3 のような結果を得た。

(表 3)

処理水の pH	Ca 濃度 (ppm)	得られた個体量 (g)	得られた固体の XRD
9.9	21	1.20	CaCO ₃ のピークに合致

(実施例 3)

HF 5000 ppm を含む廃水を層高 1 m の炭酸カルシウム充填塔を通して脱フッ素して、pH = 7.5、F = 4 ppm、Ca = 240 ppm の排水 10 l を得た。

この排水を図 1 に示すような直列に配置した第一槽の容量が 1 L、第二槽の容量が 2 l の処理槽に 2 L/時の処理量で通水しながら、第 1 処理槽 2 には純度 95% の水酸化カルシウム 0.23 g (Ca に当量) を 30 分間隔で添加して 5 時間連続処理した。第 2 処理槽 3 から溢流する処理水を時間毎に 3 点と

10 って分析測定したところ、表 4 の結果を得た。

(表 4)

時間経過	pH	Ca 濃度 (ppm)	得られた固体の XRD
2 時間後	8.9	22	CaCO ₃ のピークに合致
3 時間後	10.1	18	CaCO ₃ のピークに合致
4 時間後	9.8	23	CaCO ₃ のピークに合致

連続処理法によっても、Ca は安定して 30 ppm 以下に低下し、水質基準値

15 をクリアした。

(実施例 4)

HF = 5000 ppm を含む廃水を炭酸カルシウム充填槽を通して脱フッ素処理を行った。

排水を分析したところ pH = 6.8、F = 3 ppm、Ca = 480 ppm

20 であった。

この排水 1 L (リットル) に純度 95% の水酸化カルシウム 1.40 g を加え 30 分攪拌した後固液分離して固体、液体の分析を行ったところ表 5 に示

すような結果が得られた。

(表 5)

p H	F (ppm)	C a (ppm)	得られた固体の X R D
10.2	2	27	CaCO ₃ のピークに合致

(実施例 5)

- 5 pH=6.8、F=3 ppm、Ca=270 ppmの炭酸カルシウム充填塔
処理廃水 4 L に水酸化カルシウムを順次所定の pH となるように加えて処理し、
各 pH ごとに分析したところ表 6 に示すような結果が得られた。

(表 6)

p H	8	8.5	9.5	10	10.5	11
C a (ppm)	100	36	26	20	25	65

- 10 表 6 に示すように、pH が 8.5～10.5 の範囲において、特に Ca の除
去率が顕著に向上していることがわかる。

(実施例 6)

- pH=6.8、F=3 ppm、Ca=270 ppmの炭酸カルシウム充填塔
処理廃水 4 L に pH が 10 になるように純度 95% の水酸化カルシウム 5.4
15 g を加え時間経過ごとに試料を採取して分析したところ表 7 に示すような結果
が得られた。

(表 7)

反応時間 (分)	5	15	30	60	120
C a (ppm)	33	28	27	23	23

- 表 7 に示すように、反応は短時間で完了し、15 分～30 分の処理で十分な
20 処理が行われる。30 分を超えても効果は飽和するため 15 分～30 分が好ま
しいことがわかる。

産業上の利用可能性

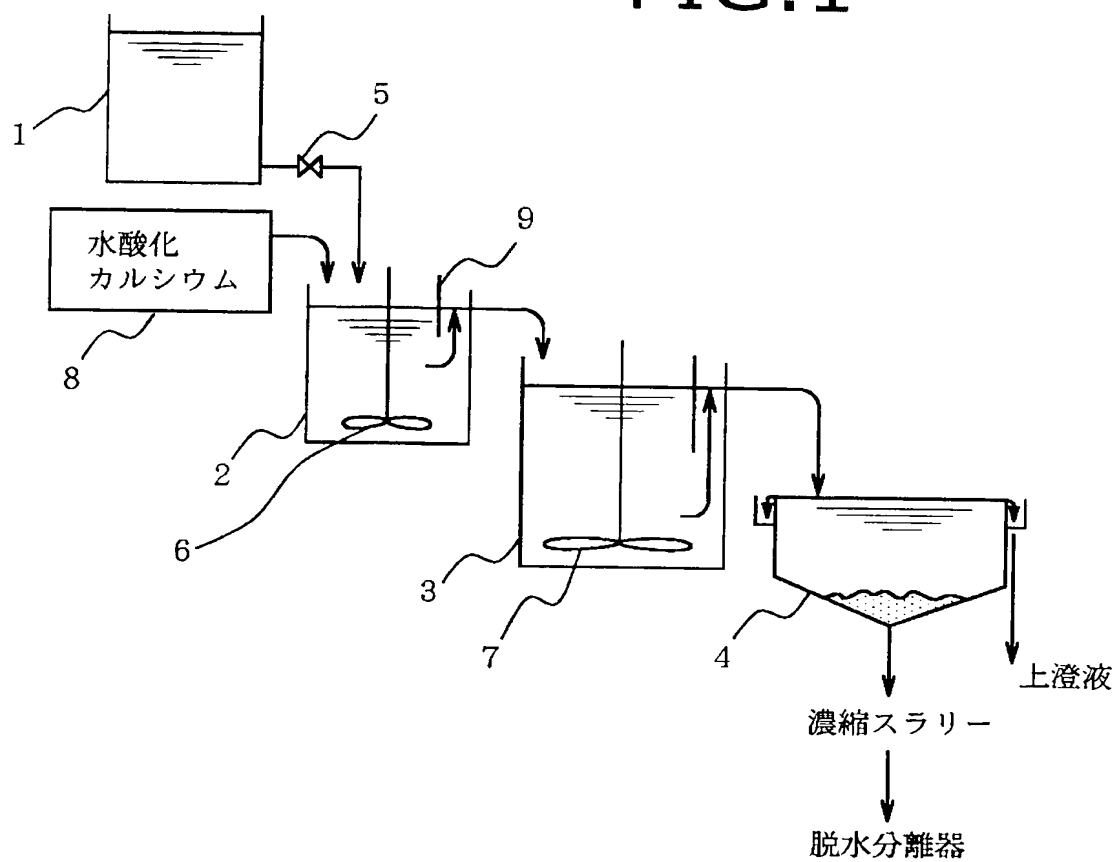
- 本発明によれば、例えば半導体デバイス製造工場などで排出されるフッ素を
25 含む廃水を炭酸カルシウムで処理して、フッ化カルシウムを有効回収する際に、

カルシウム濃度が200～500 ppm程度の重炭酸カルシウムを溶解している廃水に、炭酸カルシウムを加えて、常温で攪拌反応させるだけの簡単な化学的処理で、工業用水道供給標準水質をクリアするレベルまで低減させることができ、水資源の再利用に寄与する。

請求の範囲

1. 重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。
- 5 2. 加える水酸化カルシウムの量がカルシウムに対する当量の7.5～12.5%であることを特徴とする請求項1記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。
- 10 3. 加える水酸化カルシウムの量がカルシウムに対する当量の9.0～11.0%であることを特徴とする請求項1に記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。
4. 前記廃水は、HFを含む1次廃水に炭酸カルシウムを添加してフッ素の除去処理を行った廃水であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1
- 15 項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。
5. 前記重炭酸カルシウムを200ppm以上含有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。
- 20 6. 加える水酸化カルシウムの量を廃水のpHが8.5以上10.5以下になるようにすることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

FIG.1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C02F1/58, C02F5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1997	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

ELSEVIER (SCIENCE server) : [(acid*calcium*carbonate)
+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)

WPI (DIALOG) : C02F1/58*[(acid*calcium*carbonate)+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 48-14572, A (Ebara Infuiruko K.K.),	1-3, 5, 6
Y	23February, 1973 (23.02.73), page 1, lower right column, line 6 to page 2, upper left column, line 12 (Family: none)	1-6
Y	JP, 58-89985, A (Hitachi Plant Eng. & Constr. Co., Ltd.), 28 May, 1983 (28.05.83), Claims; page 2, upper left column, line 18 to lower left column, line 17 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2000 (11.04.00)Date of mailing of the international search report
25 April, 2000 (25.04.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F1/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F1/58、C02F5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案登録公報	1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

ELSEVIER(SCIENCE SERVER): [(acid*calcium*carbonate)+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)
 WPI(DIALOG):C02F1/58* [(acid*calcium*carbonate)+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 48-14572. A (荏原インフィルコ株式会社), 23. 2月. 1973 (23. 02. 73), 第1頁右下欄第6行-第2頁左上欄第12行, ファミリーなし	1-3、5、6 1-6
Y	JP, 58-89985, A (日立プラント建設株式会社), 28. 5月. 1983 (28. 05. 83), 特許請求の範囲、第2頁左上欄第18行-左下欄第17行, ファミリーなし	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 00

国際調査報告の発送日 25.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3420



.

.

.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

10 August 2000 (10.08.00)

International application No.:

PCT/JP00/00470

Applicant's or agent's file reference:

HCI010

International filing date:

28 January 2000 (28.01.00)

Priority date:

01 February 1999 (01.02.99)

Applicant:

KIKUYAMA, Hirohisa et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

04 July 2000 (04.07.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



4T

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 08 JUN 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 H C I 0 1 0	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ I P E A / 4 1 6）を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 0 4 7 0	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 1 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 1 . 0 2 . 9 9
国際特許分類 (IPC) I n t . C l ' C 0 2 F 1 / 5 8 , C 0 2 F 5 / 0 6		
出願人 (氏名又は名称) ステラ ケミファ株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 0 4 . 0 7 . 0 0	国際予備審査報告を作成した日 2 3 . 0 5 . 0 1	
名称及びあて先 日本国特許庁 (I P E A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 杉江 渉	4 D 9 8 3 1
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 0		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

4, 5

有

請求の範囲

1-3, 6

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-6

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-6

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 48-14572.A (荏原インフィルコ株式会社), 23.2月.1973
(23.02.73)

文献2: JP, 58-89985.A (日立プラント建設株式会社), 28.5月.1983
(28.05.83)

請求の範囲1-3, 6

請求の範囲1-3, 6に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有さない。文献1には、硬度成分であるCa成分の $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を含む廃水に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をpH9.8~10.0程度で添加して CaCO_3 として除去することが開示されている。

請求の範囲4, 5

請求の範囲4, 5に係る発明は、文献1及び国際調査報告で引用された文献2から進歩性を有さない。文献1と2記載の技術は、水中のカルシウムを除去するという点で同一の技術課題を有する。フッ素イオン濃度600ppmの廃水に3等量のカルシウムイオンを添加した後、過剰のカルシウムイオンを除去するために炭酸ナトリウムを添加する文献2の発明において、その共通する技術課題を解決するために、文献1に記載の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加するという手段を適用することは当業者であれば容易に想到し得たことである。



E P

U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 H C I 0 1 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 0 4 7 0	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 1 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 1 . 0 2 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) ステラ ケミファ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F1/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F1/58、C02F5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案登録公報	1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

ELSEVIER(SCIENCE SERVER): [(acid*calcium*carbonate)+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)
WPI(DIALOG):C02F1/58* [(acid*calcium*carbonate)+(calcium*hydrogencarbonate)] * (calcium*hydroxide)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 48-14572. A (荏原インフィル株式会社), 23. 2月. 1973 (23. 02. 73), 第1頁右下欄第6行-第2頁左上欄第12行, ファミリーなし	1-3、5、6 1-6
Y	JP, 58-89985, A (日立プラント建設株式会社), 28. 5月. 1983 (28. 05. 83), 特許請求の範囲、第2頁左上欄第18行-左下欄第17行, ファミリーなし	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 00

国際調査報告の発送日 11. 04. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4 D 9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3420



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference HCl010	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00470	International filing date (<i>day month year</i>) 28 January 2000 (28.01.00)	Priority date (<i>day month year</i>) 01 February 1999 (01.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 1/58, C02F 5/06		
Applicant STELLA CHEMIFA KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 July 2000 (04.07.00)	Date of completion of this report 23 May 2001 (23.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00470

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00470

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	4,5	YES
	Claims	1-3,6	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 48-14572, A (Ebara Infuiruko, K.K.) 23 February 1973 (23.02.73)

Document 2: JP, 58-89985, A (Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd.) 28 May 1983 (28.05.83)

Claims 1-3 and 6

Based on document 1 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 1-3 and 6 do not appear to be novel. Document 1 discloses the removal of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, which is a calcium ingredient that causes water hardness, from wastewater as CaCO_3 by adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at a pH of 9.8 to 10.0.

Claims 4 and 5

Based on documents 1 and 2 cited in the international search report, the inventions set forth in Claims 4 and 5 do not appear to involve an inventive step. The technologies described in documents 1 and 2 address the same technical problem, i.e., the removal of calcium from water. Persons skilled in the art can easily conceive of applying the means described in document 1 of adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to the invention described in document 2 wherein calcium carbonate is added to remove excess calcium ions after the addition of 3 equivalents of calcium ions to wastewater having a fluoride ion concentration of 600 ppm in order to solve the same technical problem.

